

УДК 628.316:546.742

І.В. Затовський¹, Г.М. Кочетов², Д.М. Самченко², А.М. Тугай²¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка²Київський національний університет будівництва і архітектури

ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД, ЯКІ МІСТЯТЬ НІКЕЛЬ, ФЕРИТИЗАЦІЮ: ВПЛИВ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОЇ ОБРОБКИ

Розроблено процес комплексної очистки стічних вод гальванічних виробництв від сполук нікелю феритизаційним методом. Підтверджено економічна доцільність застосування електромагнітної обробки води для ініціювання процесу феритизації. Дослідження фазового складу свідчить про високу хімічну стійкість та феромагнітні властивості отриманих осадів.

Ключові слова: очистка води, електромагнітна обробка, феритизація, нікель, осад.

Постановка проблеми

Стічні води гальванічних виробництв відносяться до найбільш розповсюджених антропогенних забрудників навколишнього середовища. Тому підвищення екобезпеки за рахунок впровадження високоефективного обладнання для очистки стічних вод, розробки маловідходних енергоефективних технологій із замкненими системами ресурсообігу є пріоритетним напрямком розвитку сучасної вітчизняної гальванотехніки.

Останнім часом з метою комплексної переробки стічних вод гальванічних виробництв операції з нанесення певних металічних покриттів намагаються виділити в окрему лінію, наприклад - лінію нікелювання. При цьому з'являється можливість створення локальної системи очистки стічної води та регенерації відпрацьованих технологічних розчинів безпосередньо на ділянці нікелювання [1, 2].

Очистка стічних вод, які містять сполуки нікелю, на більшості вітчизняних гальванічних виробництв здійснюється традиційними реагентними методами [3]. В результаті із недостатньо очищеними гальваностоками в водні об'єкти щороку потрапляє до 2,4 тисяч тон токсичного, і водночас цінного нікелю. Тому на часі створення ресурсозберігаючої переробки таких стічних вод, яка спрямована як на ефективну очистку води з регенерацією важких металів [4].

З огляду на це перспективним для очистки стічних вод лінії нікелювання, які одночасно містять сполуки нікелю і заліза, є метод феритизації [5]. Він дозволяє якісно очистити стічні води від іонів важких металів та органічних сполук, а отже організувати замкнені системи оборотного водопостачання на промислових підприємствах. Крім того, з'являється можливість легкого вилучення з очищеної стічної води утворених хімічно стійких осадів в

магнітному полі, завдяки їх феромагнітним властивостям [6]. Крім того феритизаційна технологія відкриває надійні шляхи для утилізації осадів [7].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

В останні роки розвиток досліджень у галузі комплексного очищення промислових стічних вод, що передбачає регенерацію важких металів або утилізацію відходів водоочищення розглянуто в роботах вітчизняних вчених, таких як В. О. Терновцева, С. С. Епомяна, А. К. Запольского, М. Д. Гомелі, М. М. Гіроля, Л. Ф. Доллина та ін., а також іноземних науковців, зокрема Clark R., Hammer M., Mumpton F. та ін. Характеризується комплексністю підходу до переробки стічних вод, можливістю повторного використання очищеної води та утилізацію цінних продуктів водоочищення у результаті використання ресурсозберігаючих технологій. В цілому питання маловідходної феритизаційної переробки стічних вод розглянуто у працях С. Виноградова О. Ковальнової, В. Радовенчика, Є. Юркова, В. Чантурия, Mandakar, S., Goldman A., J. Tamaura, J. Lou, B. Sommer.

Як свідчить аналіз робіт цих вчених, головними чинниками, які визначають перебіг процесу феритизації, є значення рН, температури, концентрації компонентів розчину, їх співвідношення [5 - 9]. Слід зазначити, що процес феритизації досить енергоємний, оскільки він відбувається, як правило, при температурі вище 70°C. Альтернативою високотемпературній активації процесу феритизацією може слугувати обробка води електромагнітними імпульсними розрядами. Відомо, що при цьому найбільш ефектively застосування розрядів середньої потужності, які однак потребують значної кількості енергії [10].

Виходячи з цього, метою цієї роботи є проведення експериментальних досліджень з визначення впливу електромагнітних імпульсних розрядів низької потужності на процес феритної очистки стічних

вод гальванічних виробництв від сполук нікелю та на властивості феритизаційних осадів.

Виклад основного матеріалу

Для дослідження використовувались модельні розчини, які за своїм складом і концентрацією відповідають стічній воді лінії нікелювання. При їх

приготуванні застосовувались солі $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.». Для підвищення рН реакційної суміші при перемішуванні додавався 10% розчин NaOH .

Параметри планування трьох серій дослідів наведені у (табл.1).

Таблиця 1. Умови проведення дослідів при співвідношенні концентрацій іонів $\text{Fe}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 2:1 та $\text{pH}=9,5$

№ серії дослідів	Спосіб обробки		T, °C	Час обробки, хв.	Барботаж (O_2), $\text{м}^3/\text{год}$.
1	Термічний	без аерації	70	15	-
2		з аерацією			0,12
3	Електромагнітний імпульсний		17	5	0,12

Процес феритизації проводився на двох лабораторних установках. В першій використовувався термічний спосіб обробки стічної води; її головні робочі елементи - термостат, трубчасті електронагрівальні елементи (ТЕН), реостат РПШ-5 і компресор з системою розподілу повітря. В другій установці застосовувалась електромагнітна обробка стічних вод з амплітудою магнітної індукції в робочій зоні 0,23 - 0,43 Тл, діапазоном генеруючих частот до 0,9 кГц і потужністю 30Вт. Основні елементи цієї установки – реактор, електронний блок-корпус, імпульсатори, компресор з системою розподілу повітря. Осад, отриманий після феритизації, ущільнювався протягом доби в природних умовах. Якість обробки стічних вод контролювали за ступенем її очистки, який розраховувався за формулою:

$$a = (C_{\text{вих.}} - C_{\text{зал.}}) \cdot 100\% / C_{\text{вих.}}$$

де $C_{\text{вих.}}$ – вихідна концентрація іонів нікелю у стічній воді, мг/л;

$C_{\text{зал.}}$ – залишкова концентрація іонів нікелю у стічній воді, мг/л.

рН розчину вимірювався мілівольтметром рН-150 МА. Залишкові концентрації іонів заліза і нікелю в очищеній стічній воді визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн-2».

Структурний аналіз отриманих осадів проводили методом порошкової рентгенівської дифракції в покроковому режимі з $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ випромінюванням на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000. Дифрактограми розшифровували за допомогою довідкових карт ICCD PDF2+ – 2003 (The International Centre for Diffraction Data) та програмного забезпечення

Кількість спожитої теплової енергії для термічного способу обробки стічної води визначали за формулою:

$$W = C \cdot V \cdot (T_2 - T_1),$$

де C - питома теплоємність води;

V - об'єм оброблюваної стічної води, м^3 ;

T_1 - температура вхідної води, °C;

T_2 - температура нагрітої води, °C.

Розрахунок здійснювався з урахуванням ККД для електричного нагріву, який становить 95%. Для електромагнітного імпульсного способу обробки води розрахунок виконувався з урахуванням потужності пристроїв, об'єму оброблюваної стічної води і часу проходження процесу феритизації [10].

В процесі феритизації при різних способах обробки стічних вод в розчині формувалась чорна дисперсна суспензія із наступним утворенням кристалічних осадів, які мають невеликий об'єм і щільну структуру. В табл. 2 наведені результати досліджень, які показують, як зміна способу обробки стічної води може впливати на значення рН очищеної води та на об'єм отриманих осадів. Як видно з цієї таблиці рН очищеної води в серіях дослідів №2 і №3 відповідає вимогам до 1 та 2 кат. води, що використовується на гальванічних виробництвах згідно ГОСТ-у 9.314-90. Крім того, як свідчать дані табл. 2, об'єм отриманих кристалічних осадів при використанні електромагнітної імпульсної обробки на 30 і 14 % менший в порівнянні з осадами термічної обробки без аерації та з аерацією, відповідно.

Таблиця 2. Об'єм осаду та рН очищеної води після процесу феритизації

№	Найменування показника	Спосіб обробки		
		Термічний		Електромагнітний імпульсний
		без аерації	з аерацією	
1	рН	9,07	6,96	7,87
2	Об'єм осаду ($V_{\text{ос.}}$), %	64	52	45

В табл. 3 наведені результати досліджень впливу різних способів обробки стічних вод на вміст залишкових концентрацій іонів нікелю та заліза в очищеній воді. Результати дослідів електромагнітної обробки (табл. 3) свідчать про те, що воду, яка очищена електромагнітним імпульсним способом, можна використовувати в оборотній системі водопостачання гальванічних виробництв лише для операцій

промивання деталей відповідно до 1 кат. ГОСТ-у 9.314-90. Використовувати ту ж саму очищену воду в операціях приготування електролітів і промивки деталей за 2 кат. ГОСТ-у 9.314-90 неможливо, оскільки залишковий вміст іонів заліза і нікелю в цій воді перевищує ГДК. Зважаючи на це, нами пропонується подальша доочистка води до необхідних нормативів якості.

Таблиця 3. Результати очистки модельних розчинів стічних вод

Іони важких металів	C _{вих} , г/л	Спосіб обробки						ГДК (1 кат. ГОСТ 9.314-90)
		Термічний				Електромагнітний імпульсний		
		без аерації		з аерацією				
		C _{зал} , мг/л	α, %	C _{зал} , мг/л	α, %	C _{зал} , мг/л	α, %	
Fe ²⁺	3,82	0,21	99,9	4,13	98,7	0,26	99,9	0,3
Ni ²⁺	1,91	7,56	95,5	2,21	98,7	3,9	97,6	5,0

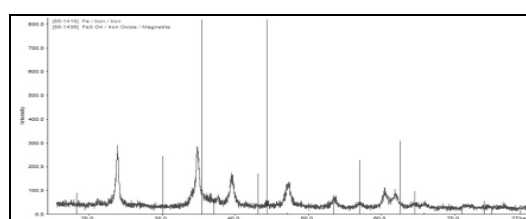
З наявних даних про механізм процесу феритизації, слід очікувати досить складний фазовий склад отриманих осадів, оскільки можуть бути присутні різні модифікації оксидів і оксигідратів заліза, а також так звані частинки фаз, які за своєю природою є феромагнітними, але завдяки малим розмірам мають парамагнітні властивості [11].

На дифрактограмі (рис. 1) зразка осаду, який отримано при термічному способі обробки стічної води без аерації, ідентифіковані високодисперсні фази Fe і Fe₃O₄. В присутності процесу аерації при термічному і електромагнітній імпульсній обробці на рентгенограмах відповідно виявлені піки, які відповідають міжплощинним відстаням кристалічних частинок кисневих сполук заліза і нікелю.

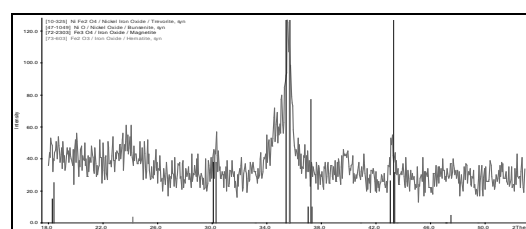
На рентгенограмі зразка осаду, який отримано з аерацією найбільш чітко ідентифікуються фази кубічної структури: магнетиту Fe₃O₄ з параметром решітки 8,396 Å і феромагнітного оксиду γ-Fe₂O₃ - 8,339 Å. Крім того, нами визначені піки, які відносяться до фази фериту нікелю NiFe₂O₄ і оксиду нікелю NiO.

При електромагнітній імпульсній обробці чітко ідентифікована фаза фериту нікелю NiFe₂O₄ зі структурою оберненої шпінелі, що має кубічну структуру з параметром решітки з a = 8,339 Å, а також піки що належать сполукам NiO, Ni(OH)₂. Отже, використання електромагнітної активації сприяє утворенню кристалічних фаз, які мають феромагнітні властивості.

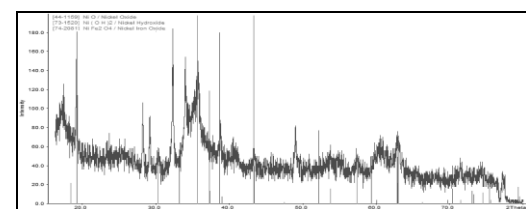
В табл. 4 наведено економічну ефективність використання електромагнітного імпульсного способу активації феритної очистки стічних вод гальванічних виробництв від сполук нікелю в порівнянні з термічним способом. З приведених даних видно, що електромагнітний імпульсний спосіб дає можливість забезпечити економію витрат електроенергії в порівнянні з термічним способом в 2 - 2,5 рази.



а)



б)



в)

Рис. 1. Дифрактограми осадів, які отримані при різних способах обробки стічних вод методом феритизації: термічному без аерації (а), з аерацією (б) та електромагнітному (в)

Таблиця 4. Економічна ефективність обробки стічних вод

№серії дослідів	Спосіб обробки		Енергозатрати, кВт · год/ м ³
1	Термічний	без аерації	65,1
2		з аерацією	67,2
3	Електромагнітний імпульсний		26,9

Нами також запропоновано можливі шляхи утилізації даних осадів [2].

Висновки

Отримані експериментальні результати свідчать про те, що очистка стічних вод від сполук нікелю методом феритизації з використанням електромагнітного імпульсного способу обробки води забезпечують належний ступінь очистки для очищеної води дозволяє використовувати воду в оборотній системі водопостачання гальванічних виробництв. При цьому, витрата електроенергії в порівнянні з термічним способом значно зменшується, що дає можливість здешевити дану технологію а отже зробити її інвестиційно привабливою для підприємств України. Осад, який отримано в результаті очищення стічної води, характеризується кристалічною структурою і феромагнітними властивостями. Завдяки оксидно-феритній структурі, такий осад легко піддається відокремленню та має більш високу хімічну стійкість від вимивання [2], що дає змогу знайти реальні шляхи його утилізації на відміну від осадів реагентної очистки стічних вод.

Таким чином, проведений аналіз стану розробок в області феритних методів очищення стічних вод від сполук важких металів дозволив оцінити цей напрямок перспективним завдяки незаперечним техніко-економічним та екологічним перевагам у порівнянні з реагентним методом.

Література

1. Доллина Л.Ф., Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов [Текст]: Монография. – Дн-вск.: Континент, 2008. - 254 с.
2. Kochetov G., Zorya D., Grinenko J. (2010) Integrated treatment of rinsing copper-containing wastewater. Civil and Environmental Engineering [Text] Vol 1, n. 4, pp. 301 – 305
3. Goldman A. (2006) Modern ferrite technology Springer [Text], Pittsburgh, PA, USA, 445 p.
4. Hammer M.J. Water and wastewater treatment [Text], New York: Prentice-Hall, 1996. – 519 p.

5. Кочетов Г.М., Терновцев В.Е., Емельянов Б.М. Регенерация тяжелых металлов из промывных сточных вод гальванических производств [Текст] // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2004. – №1. – С. 35–37.
6. J. Tamaura, T. Katsura, S. Rojarayanont (1991) Ferrite process: heavy metal ions treatment system [Text], Water Sci. Technol. 23, pp 399 - 404.
7. Mandaokar, S. S.; Dharmadhikar, D. M.; Dara, L. S. S. (1994) Retrieval of heavy metal ions from solution via ferritisation, Environmental Pollution [Text] Volume 83, pp 277-282.
8. Виноградов С.С. Экологически безопасное производство [Текст] – М.: Глобус, 2002. – 352 с.
9. Тугай А.М., Кочетов Г.М., Самченко Д.М., Вивчення стійкості відходів очищення стічних вод, які містять сполуки міді [Текст] // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Наук.-техн. зб., К.- 2012. Вип.20, С. 66-70.
10. Ковалева О. Комбинированная очистка многокомпонентных сточных вод: высокотемпературная гидротермическая ферритизация осадков [Текст] // Revista științifică a Universității de Stat din Moldova, 2012, nr.6 (60).
11. Семенов В.В., Варламова С.И., Климов Е.С. Очистка гальваносточков с использованием отходов производства [Текст] // ЭКП, 2005, № 9, с. 32-34.

Автор: КОЧЕТОВ Геннадій Михайлович

Київський національний університет будівництва і архітектури, доктор технічних наук, професор.

E-mail – gkochetov@gmail.com

Автор: ТУГАЙ Анатолій Михайлович

Київський національний університет будівництва і архітектури, доктор технічних наук, професор

E-mail – tugay@knuba.edu.ua

Автор: САМЧЕНКО Дмитро Миколайович

Київський національний університет будівництва і архітектури, аспірант

E-mail – samchenko@knuba.edu.ua

Автор: ЗАТОВСЬКИЙ Ігор Вікторович

Київський національний університет ім. Т. Шевченка, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник.

E-mail – zvigo@yandex.ru

ОЧИСТКА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ФЕРИТИЗАЦИЕЙ: ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ

Г.М.Кочетов, А.М. Тугай, Д.Н. Самченко, И.В. Затовский

Разработан процесс комплексной очистки сточных вод гальванических производств от соединений никеля методом ферритизации. Исследован фазовый состав полученных осадков. Показана экономическая целесообразность применения электромагнитной обработки вод при иницировании процесса ферритизации.

Ключевые слова: очистка воды, электромагнитная обработка, ферритизация, никель, осадок.

FERRITIZATION-BASED TREATMENT OF NICKEL-CONTAINING WASTEWATER: IMPACT OF ELECTROMAGNETIC PROCESSING

G.Kochetov, A.Tugay D.Samchenko, I.Zatovsky

The integrated treatment process for nickel-containing wastewater of galvanic facilities by ferritization method is developed. The phase composition of obtained sediments is studied. The economic efficiency of electromagnetic water treatment for initiation of the ferritization process.

Keywords: wastewater treatment, electromagnetic treatment, ferritization, nickel, sediment.